

JP-B-6-52432 discloses a method of producing an electrophotographic toner comprising a composition of a resin for fixing and a coloring agent dispersed therein, wherein a radical polymerizable monomer and the coloring agent are dissolved or dispersed in a reaction medium, the radical polymerizable monomer is so selected that it is soluble in the reaction medium but the resulting polymer is not soluble in the reaction medium, and the polymerization system is subjected to polymerization in the presence of a radical initiator thereby obtaining substantially spherical particles comprising the composition of resin and coloring agent and having an average particle size of 1 to 30 μ m.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-52432

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 7 月 6 日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 8 4

発明の数 1 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭60-115374

(22)出願日 昭和60年(1985) 5 月30日

(65)公開番号 特開昭61-273553

(43)公開日 昭和61年(1986)12月 3 日

(71)出願人 999999999

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番28号

(72)発明者 松本 恒隆

兵庫県神戸市東灘区御影山手 6 丁目 8 番34
-307号

(72)発明者 大久保 政芳

兵庫県神戸市灘区鶴甲 4 丁目 3 番19-304

(72)発明者 得能 敏郎

大阪府大阪市東区玉造 1 丁目 2 番28号 三
田工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 郁男

審査官 後藤 千恵子

(56)参考文献 特開 昭61-18966 (J P, A)

(54)【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 定着用樹脂と該樹脂中に分散した着色剤との組成物から成る電子写真用トナーの製造方法において、

ラジカル重合性単量体及び着色剤を反応媒質中に溶解乃至分散させ、ここでラジカル重合性単量体及び反応媒質を、前記単量体は反応媒質中に溶解するがその生成重合体は反応媒質中に溶解しないように選択するものとし、この重合系をラジカル開始剤の存在下に重合させ、樹脂と着色剤との組成物から成り、且つ平均粒径が 1 乃至 30 μm の実質上球状粒子を取得することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 2】 ラジカル重合性単量体は、その生成重合体が該単量体自体によく溶解するようなものである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

2

【請求項 3】 ラジカル重合性単量体がスチレンを主体とする単量体であり、且つ反応媒質がアルコール類、セロソルブ類又はケトン類を主体とする媒質である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【請求項 4】 ラジカル重合性単量体がスチレンを主体とする単量体であり、且つ反応媒質が炭化水素を主体とする媒質である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用トナーの製造方法に関するもので、より詳細には、定着用樹脂の重合工程中で、着色剤を含有し且つ粒径がトナーに適した範囲内にある電子写真用トナーを一挙に製造する方法に関する。本発明は単に流動性に優れているだけでなく、電子写真的特性にも優れた電子写真用トナーの製造方法に関する。

(従来の技術及び発明の技術的課題)

電子写真法の分野では、静電像を可視像化する目的でトナーを使用している。このトナー粒子は、樹脂媒質中に着色剤、要すれば電荷制御剤等の他の配合剤を配合して成る組成物を一定の粒度範囲、例えば1乃至30 μ mの粒径範囲としたものから成っており、樹脂媒質としては所望の検電性と結着性とを備えた樹脂、例えばスチレン系樹脂等が使用され、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系又は無機系の着色顔料が使用される。

電子写真用トナーの最も代表的な製法は、前述した樹脂媒質と着色剤とを溶融混練し、この混練組成物を冷却粉碎し、粉碎物を分級して一定の粒度範囲に揃える工程から成る。しかしながら、この粉碎・分級により得られるトナーの収率は極めて低く、またこれらの操作のために多大な設備を必要とし、そのためにトナーの製造コストを極めて高いものとしている。また、得られる粒子の形状が不規則であるため、トナーの流動性が概して低く、ブロッキングを発生し易いという欠点も認められる。

従来、トナー用の樹脂の重合工程でトナーを直接製造することについても、多くの提案が認められている。その代表的なものは、水不溶性単量体に、これに可溶な重合開始剤を溶解させ更に着色剤等の添加剤を加えて、この組成物を適当な分散剤、例えば水溶性高分子、無機粉末、界面活性剤等を配合した水溶液中に高速剪断攪拌により懸濁させ、これを重合することによって着色重合体粒子を製造することからなっている。しかしながら、この懸濁重合法では、単量体組成物の水中への懸濁状態によって最終トナーの粒子サイズが決定され、粒子の大きさの分布が単量体組成物の水中への投入や攪拌状況により、非常にブロードであり、単一粒子径のものを得ることが困難である。また、一般にこの懸濁重合法では、数十 μ mから数mm程度の粗大な粒子しか生成せず、現像剤のトナーとして有用な1乃至30 μ mの粒度のものを得ることが困難である。勿論、分散剤の配合量を多くして、生成トナーの粒子サイズを微細化することは可能であるが、この場合には分散剤がトナー中に含有されて、湿度に敏感になり易い等、電子写真学的特性の劣化を招き易い。これを防止するためには、格別の後処理操作が必要で工程数が多く実際的でなくなる。

更に、粒子サイズの比較的均質な重合体粒子を製造する方法として、所謂乳化重合法が知られているが、この重合法により得られる粒子の粒径が1 μ m以下の微細粒子であったり、また重合後においては乳化剤等を取り除く工程を必要とするなど重合工程中で直接トナー用の着色樹脂を得ることは困難である。

(発明の目的)

従って、本発明の目的は、上述した従来の電子写真用トナーの製造の諸欠点が解消された方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、トナーとしての用途に適した粒度

構成を有し且つトナーの電子写真学的特性に対する阻害因子を実質上含まない着色樹脂を、樹脂の重合工程で直接製造し得る電子写真用トナーの製造方法を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、重合工程中で着色樹脂の粒度の制御が、トナーに適当な1乃至30 μ mの範囲に安定に行われ、しかも粒度分布も均斉に保持されるようなトナーの製造法を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、比較的簡単な手段で、上記特性を有するトナー粒子が得られる方法を提供するにある。

(発明の構成)

本発明によれば、定着用樹脂と該樹脂中に分散した着色剤との組成物から成る電子写真用トナーの製法において、

ラジカル重合性単量体及び着色剤を反応媒質中に溶解乃至分散させ、ここでラジカル重合性単量体及び反応媒質を、前記単量体は反応媒質中に溶解するがその生成重合体は反応媒質中に溶解しないように選択するものとし、この重合系をラジカル開始剤の存在下に重合させ、樹脂と着色剤との組成物からなり、且つ平均粒径が1乃至30 μ mの実質上球状粒子を取得することとを特徴とする電子写真用トナーの製造方法が提供される。

本発明を以下に詳細に説明する。

(発明の好適態様)

原理及び作用効果

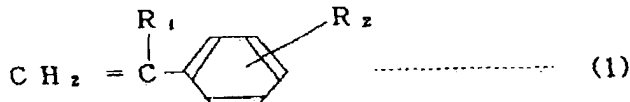
本発明では、ラジカル重合性単量体及び着色剤を反応媒質(溶媒)中に溶解乃至分散させ、ラジカル開始剤の存在下に重合を行わせるが、ここでラジカル重合性単量体及び反応媒質として、該単量体は反応媒質中に溶解するが、その生成重合体は反応媒質中に溶解しないような組合せを用いることが重要な特徴であり、この組合せ条件下では、通常の乳化重合で得られる樹脂粒子よりは粒径が大で、通常の懸濁重合により得られる樹脂粒子よりは粒径が微細であり、丁度トナー粒子に好適な粒度範囲内にある着色樹脂が得られるという知見に基づくのである。

一般に、溶液中で進行する重合は、溶液重合と呼ばれるが、この溶液重合では生成する重合体が溶媒中に溶解するのに対して、本発明の方法では、生成重合体が、溶媒、即ち反応媒質中に溶解しない点で区別される。

本発明において、上記重合法では、粒度範囲が前述した特定の範囲内にありしかも粒度分布が比較的シャープな着色粒子が生成する理由は、これに拘束されるものではないが、次のようなものと考えられる。即ち、本発明の重合系中では、重合初期においては反応媒質内で重合開始が行われたの生長重合体鎖は重合系中に分散している比表面積の大きな着色剤粒子と合体する。重合中期、即ち重合体粒子が生成した後は、重合体粒子の界面、或いは単量体が生成重合体粒子の内部に取り込まれ易い条件下では重合体粒子の内部でも重合が開始されまたは連鎖

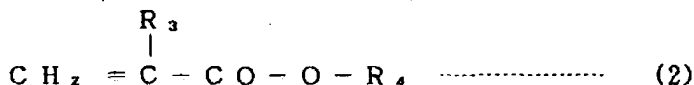
生長が生じるというように、重合形態が乳化重合と懸濁重合との両面をもっていると信じられる。このために、生成する着色重合体粒子は、乳化重合法による樹脂粒子と懸濁重合法による樹脂粒子との間で、トナー好適範囲の粒度をもったものとなるものと思われる。また、重合系中の重合体粒子の径を r とした場合、重合体粒子の生長速度はその表面積 $4\pi r^2$ に逆比例すると考えられる。一方、重合体粒子の体積 $(4/3)\pi r^3$ は重合時間に比例して増大する。従って、微細な重合体粒子では粒径の増大速度が大きく、大きな重合体粒子ではその速度が小さく、その結果として粒度分布が比較的シャープで均質な粒度のものが得られることになる。更に、重合の進行と共に生長する着色重合体粒子は反応媒質との間の界面張力によって、ほぼ完全な球形に維持されるという利点がある。

かくして、本発明により得られる着色粒子は、分級操作*

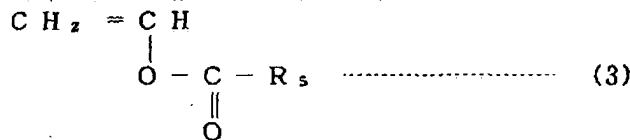


式中、 R_1 は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ビニル基或いはカルボキシ基である。

のモノビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、※



式中、 R_3 は水素原子又は低級アルキル基、 R_4 は水素原子、炭素数12迄の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、ビニルエステル基又はアミノアルキル基である、のアクリル系単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチル★



式中、 R_5 は水素原子又は低級アルキル基である、のビニルエステル、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、ブ



式中、 R_6 は炭素数12迄の1価炭化水素基である、のビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビ

*等が不要で原料のロスも少なく、生産性に極めて優れており、また粉体としての流動性や耐ブロッキング性に優れており、更に分散剤や活性剤の使用量を抑制することにより、実質上トナーの電子写真学的特性に対する阻害要因もないという顕著な利点を有している。

原料

本発明において、使用する単量体はラジカル重合性のものであり、しかも生成重合体がトナーに要求される定着性と検電性を有するものであり、エチレン系不飽和を有する単量体の1種又は2種以上の組合せが前述した制限のもとに使用される。このような単量体の適当な例は、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体等である。

モノビニル芳香族単量体としては、

式

※ o-, m-, p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、ジビニルベンゼンの単独又は2種以上の組合せを挙げることができ、更に前述した他の単量体としては以下のものが夫々挙げられる。

式

30★ルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 δ -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、 γ -N-N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等。

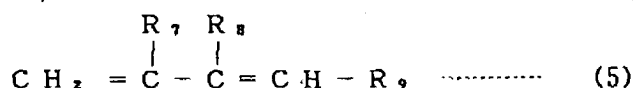
式

☆ロビオン酸ビニル等。

式、

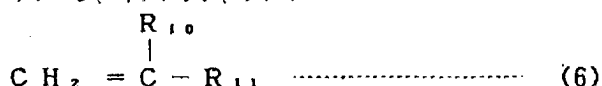
ルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等。

50 式、



式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 の各々は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子である、
のジオレフィン類、特にブタジエン、イソブレン、クロ*

*ロブレン等。
式、



式中、 R_{10} 、 R_{11} の各々は水素原子又は低級アルキル基である、

のモノオレフィン類、特にエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等。

本発明においては、ラジカル重合性単量体はその生成重合体が該単量体自体によく溶解するようなものであることが、着色剤樹脂粒子の粒度を均質化する上で特に望ましい。このような単量体としては、モノビニル芳香族単量体、特にスチレン類、或いは、アクリル系単量体、更にこれらの組合せを挙げることができる。

着色剤としては、トナーを着色するための種々の顔料や染料（以下単に着色顔料と呼ぶ）が使用される。

着色顔料の適当な例は次の通りである。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック。

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ヘンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマメントイエローNCG、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマメントオレンジGTR、ピラゾロオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGK。

赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマメントレッド4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B。

紫色顔料

マンガナ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ。

青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクト

10 リアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC。

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンG。

白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

20 体質顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト。

磁性材料顔料としては、従来例えば四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($\gamma-Fe_2O_3$)、酸化鉄亜鉛($ZnFe_2O_4$)、酸化鉄イットリウム($Y_2Fe_2O_7$)、酸化カドミウム($CdFe_2O_4$)、酸化鉄ガドリウム($Gd_2Fe_2O_7$)、酸化鉄銅($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛($PbFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジム($NdFe_2O_7$)、酸化鉄バリウム($BaFe_2O_7$)、酸化鉄マグネシウム($MgFe_2O_4$)、酸化鉄マンガン($MnFe_2O_4$)、酸化鉄ランタン($LaFe_2O_7$)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られているが、本発明においてもこれら公知の磁性材料の微粉末の任意のものをを用いることができる。

本発明においては、上述した着色剤以外にトナーを含有させることが望ましい添加剤成分を、重合に先立って重合系中に配合しておくことができる。

例えば、二成分系顔料としての用途には、それ自体公知の荷電制御剤、例えばニグロシンベース(CI5045)オイルブラック(CI26150)、スピロンブラック等の油溶性染料や、ナフテン酸金属塩、脂肪金属石鹸、樹脂酸石鹸等を、配合することができ、またトナーにオフセット防止効果を付加するために、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、各種ワックス、シリコーン油等の離型剤を含有させることができる。

重合法

本発明によれば、前記単量体を溶解するが、その生成重合体は溶解しないような有機溶媒を反応媒質として使用する。更に、この有機溶媒はトナー中への残留溶媒による悪影響を防止するために易揮発性のものであることが望ましい。具体的な溶媒名は単量体及びその重合体の種

類によって決定されるべきものであるが、一般的に言って、好適な有機溶媒として、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類又は炭化水素を挙げることができ、更にこれら同志を或いはこれらと互いに相溶しあう他の有機溶剤、或いは水等との混合溶媒として用いることができるが、勿論これに限定されない。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、セロソルブ類としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等、ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等が使用され、炭化水素としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等を挙げることができる。

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物など単量体と媒体の混合液に可溶なものが使用される。

この他にγ-線、加速電子線のようなイオン化放射線や紫外線と各種光増感剤との組合せも使用される。

単量体の仕込み量は、反応媒質中に単量体が反応媒質当たり1乃至50重量%、特に5乃至30重量%となるようなものがよい。着色剤はトナー樹脂中に含有される量で配合すればよく、一般に単量体仕込み量当たり1乃至30重量%、特に3乃至20重量%の範囲が好適である。また、磁性材料を顔料に用いる場合には、一般に単量体仕込み量当たり5乃至300重量%、特に、10乃至250重量%が適当である。

アゾ化合物、過酸化化合物等の開始剤の配合量は、所謂触媒適量でよく、一般に仕込単量体当たり0.1乃至10重量%の量で用いるのがよい。重合温度及び時間は、公知のそれとよく、一般に40乃至100℃の温度で1乃至50時間の重合で十分である。尚、反応系の攪拌は、全体として均質な反応が生ずるような穏やかな攪拌でよく、また酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行ってもよい。

反応後の重合生成物は前述した粒度範囲の粒状物の形で得られるので、生成粒子を濾過し、必要により前記溶剤で洗浄し、乾燥して、トナー用着色粒子とする。

このトナー用着色粒子には、必要により、カーボンブラック疎水性シリカ等をまぶして、最終トナーとする。

また、トナーの製造において、必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。そのような分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ヒドロロキシステアリン酸-*g*-メタクリル酸メチル-*CO*-メタクリル酸)共重合体やノニオン性或いはイオン性界面活性剤などが適宜使用される。

本発明を次の例で説明する。

実施例 1

メタノール800mlにポリアクリル酸8gを溶解し、これにスチレン80g、メタクリル酸-*n*-ブチル20g、カーボンブラック(Prntex1:デグサ社製)5g及びアゾビスイソブチロニトリル1gを加え、1ℓのセパラブルフラスコ中で窒素気流下150r.p.m.で攪拌しながら80℃にて15時間反応させ、重合を完了せしめた。重合物を光学顕微鏡で観察したところ約10μmの球状黒色粒子であった。重合物を沈降分離し、メタノールで3回洗浄した後、乾燥して95gのトナーを得た。なお、沈降分離の際少量の重合体粒子がなお上澄みに残存しており、洗浄過程でこれらを除去したものである。このトナーの粒度分布は、表1にコールターカウンターにより測定した結果を記したように、シャープなものであり、その平均粒子径は、10.4μmであった。このトナーをmita DC-211複写機に入れてコピーしたところ、鮮明な画像が得られた。

表 1

粒径	実施例1	市販品(DC-211用)
平均粒径 [μm]	10.4	12.0
0.8μm以下	6%	6%
0.8-12.7μm	74%	51%
12.7μm以上	20%	43%

比較例 1

メタノール800mlの代わりに蒸留水800mlを用いた他は、実施例1と同様の操作を行い、重合を完了せしめた。ただし、重合前に混合物をホモミキサー(特殊機化工業社製)にて3000r.p.m.で5分間攪拌し十分に分散させてから重合した。重合物は若干灰色を呈しており、光学顕微鏡で観察したところ黒色不定形のカーボンブラックの凝集物と粒度分布のブロードな透明の重合体粒子が観察され、電子写真用トナーとして用いることができる黒色粒子を得ることができなかった。重合物を沈降分離し蒸留水で3回洗浄した後乾燥させて83gの比較例としてのトナーを得た。このトナーは、事実上合体粒子とカーボンブラックの混合物にすぎず、mita DC-211複写機に入れてコピーしたところ鮮明な画像は得られなかった。

実施例 2

メチルセロソルブ760ml、蒸留水40mlにエチレンセルロース8g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを溶解し、これにスチレン70g、メタクリル酸-2-エチルヘキシル29g、ジビニルベンゼン1gを加え、1ℓのセパラブルフラスコ中で窒素気流下150r.p.m.で攪拌しながら80℃にて8時間反応し重合を完了せしめた。重合物を光学顕微鏡で観察したところ約10μmに大きな揃った球形赤色粒子であった。重合物を沈降分

離しメチルセロソルブで3回洗浄した後乾燥させて98gのトナーを得た。このトナーをmita DC-211複写機に入れてコピーしたところ、鮮明な画像が得られた。

比較例 2

メチルセロソルブを用いずに媒体として蒸溜水800mlのみを用いた他は、実施例2と同様の走査を行い、重合を完了せしめた。ただし、重合前に混合物をホモミキサー（特殊機化工業社製）にて3000r.p.m.で5分間攪拌し

十分に分散させてから重合した。重合物は白濁しており、光学顕微鏡で観察したところ赤色不定形のカドミウムレッドの凝集物と非常に微細な透明の重合体粒子が観察された。重合物を沈降分離し蒸溜水で3回洗浄した後乾燥させて45gの比較例としてのトナーを得た。このトナーは、事実上重合体粒子とカドミウムレッドの混合物にすぎず、mita DC-211複写機に入れてコピーしたところ鮮明な画像は得られなかった。

特公平6-52432

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成9年（1997）9月24日

【公告番号】特公平6-52432

【公告日】平成6年（1994）7月6日

【年通号数】特許公報6-1311

【出願番号】特願昭60-115374

【特許番号】2056531

【国際特許分類第6版】

G03G 9/087

【FI】

G03G 9/08 384 7132-2C

【手続補正書】

1 第10欄46行「ジビニルベンゼン1g」を「ジビニルベンゼン1g及びカドミウムレッド5g」と補正する。